



Keywords: child sexual abuse; disclosure; legal system

Stamp, Notary Public

(19) Japan Patent Office (JP)

(11) Japanese Unexamined Patent
Application Publication Number

**(12) Japanese Unexamined Patent
Application Publication (A)**

S60-100679

(51) Int. Cl.⁴
C 23 C 18/42
B 22 F 1/02

Identification codes

JPO file numbers
7011-4K
6441-4K

(43) Publication date June 4, 1985

Request for examination: Requested Number of inventions: 1 (Total of 6 pages)

(54) Title of the invention	METHOD FOR COATING SILVER ON METAL MATERIAL	
	(21) Japanese Patent Application	S58-207116
	(22) Date of Application	November 4, 1983
(72) Inventor	Shūichi Masui	39-2 Yawatatsukiyoda, Yawata-shi
(72) Inventor	Hiroshi Matsumoto	2-13-34 Kinyahon-machi, Kirakata-shi
(72) Inventor	Kōichi Nakagawa	10-24 Kasuga-chō, Takatsuki-shi
(71) Applicant	Uyemura & Co., Ltd	3-18 Dōshū-machi, Higashi-ku, Ōsaka-shi
(74) Agent	Patent attorney Takashi Kojima	

SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

Method for Coating Silver on Metal Material

2. SCOPE OF PATENT CLAIMS

1. A method for coating silver, characterized in that a metal material is treated using a [insertion: chemical] plating solution that contains silver sulfate and aminocarboxylic acids and has a pH of 6 or greater, thereby forming a metallic silver coating on the surface of the metal material.
2. The silver coating method according to claim 1, wherein an aminocarboxylic acid is used as the aminocarboxylic acid, and a solution produced by adjusting the pH to 6 or greater with alkali carbonate metal salt is used as the plating solution.
3. The silver coating method according to claim 2, wherein the alkali carbonate metal salt is sodium carbonate.
4. The silver coating method according to any of claims 1 to 3, wherein the pH of the plating solution is 6 to 11.
5. The silver coating method according to any of claims 2 to 4, wherein the aminocarboxylic acid is ethylenediaminetetraacetic acid, nitrilotriacetic acid, hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid,

diethylenetriaminepentaacetic acid, triethylenetetraminehexaacetic acid, hydroxyethyliminodiacetic acid, or dihydroxyethylglycine.

3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention relates to a method for coating inexpensive metal materials with silver, and, in additional detail, relates to a silver coating method for metal materials that prevents oxidation or corrosion of the base metal material, and which provides conductive materials that have dramatically improved electrical characteristics, particularly conductivity.

In the past, known methods for [insertion: chemical] silver coating of metal powders have included methods in which metal powder is treated with silver cyanide (Japanese Examined Patent Application No. S47-3019) and methods in which metal powder (copper powder) is treated with a silver nitrate solution composed of silver nitrate, ammonium carbonate, and trisodium ethylenediaminetetraacetate (Japanese Examined Patent Application No. S47-59283). However, the method described in Japanese Examined Patent Application No. S47-3019 is extremely dangerous because high-concentration cyanide compound is used, and there are

problems with excessive costs for wastewater treatment. Moreover, although the method of Japanese Examined Patent Application No. S57-59283 is safe because cyanide compounds are not used, the silver nitrate and ammonium carbonate produce silver fulminate, which gives rise to the danger of explosion. In addition, there is the danger of skin damage caused by the silver nitrate itself or solutions formed therefrom. Moreover, in implementing the invention, a complicated procedure is carried out in which two types of liquid, an A liquid and B liquid are used, the two liquids are mixed at the time of use, and the mixture is then used after dissolving the resulting sediment.

The inventors of the present invention carried out painstaking investigations concerning a silver coating method for metal materials that has superior economics and practical applicability, while also being extremely safe. It was found that by using a [insertion: chemical] plating solution with a pH of 6 or greater produced by dissolving silver sulfate in aminocarboxylic acid and treating a metal material such as copper powder, nickel powder, iron powder, or the like with this plating solution, the above objectives can be effectively attained, and that the metal material could be reliably and uniformly coated with silver, thereby producing a silver-coated metal material with higher conductivity.

Specifically, in accordance with the investigations of the present invention, when silver sulfate was dissolved in aminocarboxylic acids, in particular, an aminocarboxylic acid, to produce a solution with a pH of 6 or greater which was then used as a plating solution, it was discovered that the viscosity of the plating solution decreased relative to when silver nitrate was used, and that the dispersibility of the metal material, particularly metal powder, was improved, thereby allowing the metal material to be uniformly and completely coated with good reliability, while also producing a silver coating having higher conductivity relative to coatings produced using silver nitrate. In addition, silver sulfate has little danger of eroding skin tissue, as does silver nitrate, and silver sulfate does not produce silver fulminate. The material is thus highly safe and easy to handle. Moreover, as described above, because a silver coating having higher conductivity than coatings produced using conventional silver nitrate baths can be obtained by using plating bath of the present invention, an economical metal material that has high conductivity can be obtained by treating low-conductivity metal materials that are inexpensive. In addition, coating with silver can be favorably carried out on nickel or the like, in addition to copper. The present invention was thus perfected based on this knowledge.

The present invention is described in additional detail below.

The silver coating method for metal materials of the present invention employs a solution with a pH of 6 or greater containing silver sulfate and aminocarboxylic acids as a [insertion: chemical] plating solution and involves treating a metal material with this plating solution.

The reason that silver sulfate is used is as described above, and using silver sulfate decreases the viscosity of the plating solution and improves its dispersibility with respect to the metal material, while also allowing a silver coating with higher conductivity to be formed, as well as improving safety and handleability.

The used amount of silver sulfate has no particular restrictions, but is preferably 0.2 to 40 g, more preferably 0.5 to 20 g, with respect to 1 L of the plating solution, based on the amount that is dissolved in the aminocarboxylic acids.

Examples of aminocarboxylic acids include ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), nitrilotriacetic acid (NTA), hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid (HEDTA), diethylenetriaminepentaacetic acid, (DTPA), triethylenetetraminehexaacetic acid (TTHA), hydroxyethylimine diacetic acid (HIDA), dihydroxyethylglycine (DHEG), and salts thereof. These may be used individually or in mixtures of two or more types, and an aminocarboxylic acid is preferred, with DTPA and TTHA being additionally desirable.

These aminocarboxylic acids operate as reaction reagents for the complexing of the metal material to be treated and the complexing of the silver sulfate. Complex salts with silver sulfate are generated, and complex salts with the metal material are also produced during use. Consequently, the oxide film at the surface of the metal material is removed, so that binding of silver with respect to the metal material is improved. The used amount of aminocarboxylic acids will be different depending on the type of metal material that is to be treated and the type of aminocarboxylic acid that is used, but at least an amount that is necessary for generating silver sulfate complex salts is desired, more preferably, 2 to 80 g per 1 g of silver. When EDTA is used, for example, the amount is 3 to 60 g per 1 g of silver, with 8 to 50 g being particularly preferred. When DTPA is used, on the other hand, the amount is 4 to 75 g, with 4 to 40 g being particularly preferred.

In this case, if the amount of aminocarboxylic acid is too small, then generation of silver sulfate complex salt will not be sufficient, and coating of silver on the metal material will be incomplete. If the amount of aminocarboxylic acid is too great, on the other hand, a phenomenon may occur whereby the silver that has deposited to coat the metal material will re-dissolve in the plating bath. The amounts described above are thus preferred.

Glycolic acid, hydroxyacetic acid, and the like, may also be used together with the aminocarboxylic acids as complexing agent, but when used alone, the complexing power is selective with respect to the metal material and silver in comparison to aminocarboxylic acids, and the complexing power is also basically inferior. The conductivity of the resulting silver coating material will thus not be greatly improved, and an object of the present invention will not be attained.

In addition, the complexing power of the aminocarboxylic acids increases when used in conjunction with ammonium ions, but the conductivity of the resulting silver-coated material will not improved, and in some cases silver fulminate will be generated in the plating bath. Consequently, it is not desirable to use ammonium ions in conjunction.

The plating solution of the present invention has a pH of 6 or greater, but more preferably the pH is 6 to 11, with 8 to 10 being particularly preferred. If the pH is too low, or if the pH is too high, then the complexing power of the aminocarboxylic acids will be insufficient, and dissolution of the silver sulfate will be difficult. As a result, incomplete coating of silver on the metal material will occur in some cases. In this case, it is preferable to select a preferred pH range in accordance with the type of metal material that is to be coated with silver. For example, a pH of 6 to 9 for iron, a pH of 7 to 11 for copper, and a pH of 7 to 10 for stainless steel and nickel are preferred.

Adjusting the pH of the plating solution is carried out using an aminocarboxylic, but it is preferable to adjust the pH using an inorganic alkali metal salt, specifically, sodium carbonate, potassium carbonate or other alkali carbonate metal salt, most preferably sodium carbonate. In implementing the present invention, by using a plating bath prepared by using alkali carbonate metal salt to adjust the pH of the aminocarboxylic acid solution to a determinate pH, the complexing power with respect to various types of metal materials and silver sulfate is increased, and a coating that has high conductivity will be reliably and easily deposited on the metal material. In addition, oxidation and corrosion of the metal material can be reliably prevented.

The pH of the aminocarboxylic acid solution may be adjusted using sodium hydroxide, potassium hydroxide, phosphates, or the like, but in some cases, a phenomenon in which a reaction occurs between the metal material and the phosphate may occur, or the viscosity of the plating solution may increase, and the conductivity of the resulting

silver coating will thus be inferior to coatings produced using alkali carbonate metal salt. If, instead of adjusting the pH of the aminocarboxylate solution with alkali carbonate metal salt, the pH of the aminocarboxylate solution is adjusted using an inorganic acid or organic acid, the complexing power may be inferior, even if the prescribed pH value is exhibited by the aminocarboxylate solution. In addition, it may become impossible to dissolve the silver sulfate, even at low concentrations. Moreover, the conductivity of the silver coating that is obtained will be inferior, even if the pH of the aminocarboxylic acid solution is adjusted with an organic base such as triethanolamine. Consequently, it is preferable to use an aminocarboxylic acid and to adjust the solution to a pH of 6 to 11, specifically 8 to 10, using an alkali carbonate metal salt, specifically, sodium carbonate.

In the present invention, the metal material is immersed in the plating solution described above, and a silver coating is formed on the surface of the metal material by substitution plating. Examples of metal materials include silver, nickel, iron, stainless steel, and alloys thereof, as well as any other material that can be subjected to substitution plating. In addition, these materials may be powders, fibers, sheets, or the like, but the method is particularly well suited to powder-form or fiber-form metal materials. Silver-coated metal powders, metal fibers can thus be provided as a replacement for silver powder and silver fiber. The particle diameter of the metal powder has no particular restrictions, but is preferably 0.1 μm or greater.

The method for forming the silver coating on the surface of the metal powder is typically an immersion method, but methods involving spraying of plating liquid onto the metal material may also be used, depending on the case.

Moreover, the plating solution is typically used at room temperature. When an immersion method is used, the plating solution may be stirred or made to flow.

There are no restrictions on the amount of silver coating that is applied to the metal material, but when the material is a metal powder or fiber, an amount of 0.1 to 20 wt%, specifically 0.5 to 5 wt%, with respect to the metal powder or fiber is preferred. In this range, a silver coating having a conductivity that is nearly the same as silver powder can be obtained, and the oxidative corrosion of the base metal is reliably improved.

When the metal material is coated with a high proportion of silver, the treatment amount of the metal material with respect to the plating liquid is decreased, or the amount of aminocarboxylic acid is increased, so that the silver sulfate is dissolved at a high concentration, thereby allowing a specified amount of metal material to be treated.

In regard to the used amount of metal material with respect to the plating solution of the present invention, when a metal powder or fiber is used, in particular, 50 to 3000 mL of plating solution is used with respect to 100 g of metal powder or fiber, with 300 to 1500 mL being preferred. With used amounts in this range, a desirable silver-coated metal material with favorable conductivity is obtained.

The silver-coated metal material obtained in accordance with the present invention exhibits high conductivity due to the use of a plating solution in which silver sulfate is dissolved in aminocarboxylic acid, and thus the material may be used instead of silver powder for paints, adhesives, and synthetic resin fillers. In addition, the method of the present invention is extremely safe and has excellent handling properties, allowing silver-coated metal materials to be produced at low cost.

Examples of embodiment are presented below in order to describe the effects of the present invention in additional specificity.

(Test Example 1)

500 mL of [insertion: chemical] plating solutions no. 1 or no. 2 having the compositions indicated below was used, and 100 g of copper powder was introduced. The material was stirred for 30 minutes in order to carry out silver plating.

	No. 1	No. 2
Silver sulfate	2.8 g/L	--
Silver nitrate	--	2.8 g/L
EDTA-4H	15.2 g/L	15.2 g/L
Sodium carbonate	12.2 g/L	12.2 g/L
pH	8.8	8.8

Next, the resulting silver-coated powder was compressed under a load of 500 g onto Scotch mending tape to form a powder coating (coating thickness about 30 μ). The resistance at a separation of 10 mm was then tested using a tester (SOAR Corp. ME-533 Digital Multimeter). The results are presented in Table 1.

Table 1

	Resistance
No. 1 (silver sulfate used)	2.2 Ω
No. 2 (silver nitrate used)	3.5 Ω

From the results of Table 1, it was confirmed that a silver coating with high conductivity can be formed by using silver sulfate.

(Test Example 2)

A plating solution having the composition indicated below in which the pH adjuster shown in Table 2 was used was utilized for plating in the same manner as in Example of Embodiment 1. The resistance of the silver-coated copper powder obtained thereby was measured in the same manner as in Example of Embodiment 1. The results are shown in Table 2.

Silver sulfate	2.8 g/L
EDTA-4H	15.2 g/L
	8.8

Table 2

pH Adjuster	Resistance
Sodium carbonate	2.2 Ω
Potassium carbonate	3.0 Ω
Sodium hydroxide	4.0 Ω
Sodium phosphate	1.2 k Ω
Triethanolamine	10 Ω

From the results of Table 2, it was confirmed that sodium carbonate was the best pH adjuster.

2.8 g/L of silver sulfate, and 15.2 g/L of EDTA-4Na were used, and the solution was adjusted to a pH of 8.8 using hydrochloric acid or acetic acid. It was difficult to completely dissolve the silver sulfate with the solution.

Examples of embodiment and comparative examples are presented below in order to describe the present invention in additional specificity.

(Example of Embodiment 1)

Electrolytic copper powder CE-1110 (manufactured by Fukuda Metals, average particle diameter 10 μ m) was used as the copper powder, and silver coating was carried out using the plating solution having the composition indicated below.

Plating solution composition

Ag ₂ SO ₄	2.8 g/L
EDTA·4H	15.2 g/L
Na ₂ CO ₃	12.2 g/L
pH	8.8

100 g of copper powder was introduced into 200 mL of 6% H₂SO₄ solution and was stirred for about 10 minutes in order to remove the oxide film on the surface of the copper powder. Next, the material was washed with 2 L of warm water at about 30°C, and the slurried copper powder was rapidly introduced into a plating container. 500 mL of the above plating solution was added while stirring the copper slurry, and stirring was continued for 30 minutes at a stirring rate of about 250 rpm. After completion of the reaction, the resulting silver-coated copper powder was washed thoroughly with 3 L of warm water, whereupon the material was washed with acetone and filtered to remove the acetone. The material was then rapidly dried at 70 to 90°C.

The amount of the resulting silver-coated copper powder was 95.0 g. The silver coating was formed over the entire surface of the copper powder. The silver-coated copper powder was analyzed by atomic absorptiometry, and the results indicated a Cu content of 99.0% and an Ag content of 1.0%.

(Example of Embodiment 2)

Carbonyl nickel 287 (manufactured by Inco, Canada; average particle diameter 2 μm) was used as nickel powder, and a plating solution having the composition indicated below was used in order to carry out silver plating.

Plating solution composition

Ag ₂ SO ₄	15.0 g/L
EDTA·4H	130 g/L
Na ₂ CO ₃	110 g/L
pH	9.0

100 g of nickel powder was washed with acid in the same manner as in Example of Embodiment 1. After washing with water, the slurried nickel powder was introduced rapidly into a plating container. While stirring the nickel slurry, 1000 mL of the above plating solution was added, and stirring was continued at a stirring rate of about 250 rpm. After about 2 hours, the plating solution changed to a blue color, and stirring was continued for a total of four hours. After completion of the reaction, the resulting silver-coated nickel powder was washed with warm water and acetone and then dried in the same manner as in Example of Embodiment 1.

The amount of the resulting silver-coated nickel powder was 103.5 g. The material was observed under a

microscope, and it was found that the nickel powder was completely coated with silver. The silver-coated nickel powder was analyzed by atomic absorptiometry, and the results indicated 90.5% Ni and 9.5% Ag.

(Example of Embodiment 3)

Ground iron powder Fe (E)-S-100 (average particle diameter: 10 μm) was used as iron powder, and silver coating was carried out using the plating solution having the composition indicated below.

Plating solution composition

Ag ₂ SO ₄	7.25 g/L
DTPA · 5H	30.0 g/L
Na ₂ CO ₃	22.5 g/L
pH	8.5

100 g of the iron powder was washed with acid and water in the same manner as in Example of Embodiment 1, and the slurried iron powder was then introduced into a plating container. While stirring the iron slurry, 1000 mL of the plating solution was added and stirred for 1 hour at a stirring rate of about 300 rpm. Upon completion of the reaction, the silver-coated iron powder was washed with water and acetone and then dried in the same manner as in Example of Embodiment 1.

The amount of the resulting silver-coated iron powder was 99.5 g, and upon observing the material with a microscope, it was found that the silver coating had completely coated the surfaces of the iron powder. In addition, the silver-coated iron powder was analyzed by atomic absorptiometry, and the results indicated 95.2% Fe and 4.8% Ag.

Next, the conductivity of the silver-coated powders obtained in Examples of Embodiment 1 to 3 was measured by the method described below.

Conductivity test

20 g of acetone was added to dilute 80 g of Cemedine C (manufactured by Cemedine Co., Ltd.), and 15 g of the silver-coated metal particles obtained in Examples of Embodiment 1 to 3 was added to 10 g of this diluted solution. The slurry was then applied onto a plastic sheet to form a film with a thickness of about 60 μm, a width of 5 mm, and a length of 30 mm. After drying for 30 minutes at 80°C, the electrical resistance was tested with a tester at a separation of 10 mm on the surface of the coating. The tester was a "SOAR Corp. ME-533 Digital Multimeter," and the resistance of a blank, including the lead wires, was 0.3 Ω.

For purposes of comparison, the conductivity was measured in the same manner for silver particles and nickel particles alone.

The results are presented in Table 3.

Measurement Results

Table 3

		Conductive particles	Resistance
Dotite D-550 (Fujikura Kasei)		Ag	1 Ω
Carbonyl nickel #287 (Inco, Canada)		Ni	30 Ω
Example of Embodiment 1	of	Cu/Ag (Ag: 1%)	0.8 to 0.9 Ω
Example of Embodiment 2	of	Ni/Ag (Ag: about 10%)	2 to 3 Ω
Example of Embodiment 3	of	Fe/Ag (Ag: about 5%)	3.8 Ω

Based on the test results for conductivity presented in the table, the resistance of 0.8 to 0.9 Ω for the Cu/Ag (Ag: 1%) of Example of Embodiment 1 was lower in comparison to the resistance of 1 Ω for the Dotite D-550 silver particles, and the silver-coated copper particles were thus found to be a suitable replacement for silver paste.

In addition, the carbonyl nickel had a resistance of 30 Ω as-is, but the resistance of the nickel particles that had been coated with silver as described in Example of Embodiment 2 was 2 to 3 Ω , which was about 1/10 of the resistance of 30 Ω for the carbonyl nickel alone. It was thus confirmed that carrying out coating with silver is desirable for both nickel powder and iron powder.

In addition, in order to test the corrosion resistance of the silver-coated metal powders obtained in Examples of Embodiment 1 to 3, the metal powders were left for 1 day under conditions of a temperature of 70°C and 98% humidity. The resistance was then measured in the same manner as described above. There was no change in resistance, and it was thus confirmed that a uniform coating of silver had been formed on the metal powder, and that the corrosion resistance was thus favorable.

Applicant Uyemura & Co., Ltd.
Agent: Takashi Kojima, Patent Attorney

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-100679
(43)Date of publication of application : 04.06.1985

(51)Int.Cl. C23C 18/42
B22F 1/02

(21)Application number : 58-207116 (71)Applicant : C UYEMURA & CO LTD
(22)Date of filing : 04.11.1983 (72)Inventor : MASUI SHUICHI
MATSUMOTO HIROSHI
NAKAGAWA KOICHI

(54) METHOD FOR COATING SILVER TO METALLIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To form easily and inexpensively a silver coating having high electrical conductivity on the surface of a metallic material with high safety and ease of handling by treating the metallic material with a chemical plating liquid which contains silver sulfate and aminocarboxylic acid and is adjusted to adequate pH.

CONSTITUTION: A metallic material consisting of copper, iron, nickel, stainless steel or the like in a powder, fiber or plate form is treated by a dipping method, spraying method, etc. using a chemical plating liquid which contains silver sulfate and aminocarboxylic acids such as aminocarboxylic acid or the like and is adjusted to ≥ 6 , more preferably 6W11pH by an alkali metal carbonate such as sodium carbonate or the like, by which a metallic silver coating is formed on the surface of said metallic material. Ethylenediaminetetraacetic acid, nitrilotriacetate, hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid, ethylenetriaminepentaacetic acid, triethylenetetraminehexaacetic acid, hydroxyethyliminediacetic acid, dihydroxyethyl glycine, etc. are adequately used for the above-mentioned aminocarboxylic acid.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-100679

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)6月4日

C 23 C 18/42
B 22 F 1/02

7011-4K
6441-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑧ 発明の名称 金属材料の銀被覆方法

⑨ 特 願 昭58-207116

⑩ 出 願 昭58(1983)11月4日

⑪ 発 明 者 榊 井 修 一 八幡市八幡月夜田39-2
⑪ 発 明 者 松 本 弘 枚方市蔡野本町2-13-34
⑪ 発 明 者 中 川 幸 市 高槻市春日町10-24
⑫ 出 願 人 上村工業株式会社 大阪市東区道修町3丁目18番地
⑬ 代 理 人 弁理士 小島 隆司

明 細 書

1. 発明の名称

金属材料の銀被覆方法

2. 特許請求の範囲

1. 炭酸銀とアミノカルボン酸類とを含有し、
(化学)
pHが6以上であるめつき液を用いて金属材料
を処理し、この金属材料表面に金属銀被覆を
形成することを特徴とする銀被覆方法。
2. アミノカルボン酸類としてアミノカルボン
酸を使用し、かつ炭酸アルカリ金属塩でpHを
6以上に調整した溶液をめつき液として使用
した特許請求の範囲第1項記載の銀被覆方法。
3. 炭酸アルカリ金属塩が炭酸ナトリウムであ
る特許請求の範囲第2項記載の銀被覆方法。
4. めつき液のpHが6~11である特許請求の
範囲第1項乃至第3項いずれか記載の銀被覆
方法。
5. アミノカルボン酸がエチレンジアミン四酢
酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチルエチレン
ジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、

トリエチレンテトラミン六酢酸、ヒドロキシ
エチルイミン二酢酸、ジヒドロキシエチルグ
リシンである特許請求の範囲第2項乃至第4
項いずれか記載の銀被覆方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は安価な金属材料に銀を被覆する方法に
関するものであり、更に詳しくは母体金属材料の
酸化又は腐蝕を防止すると共に、電気特性、特に
導電性が著しく改良された導電性材料を得るため
の金属材料に対する銀被覆方法に関する。

従来、金属粉に対する^(化学的)銀被覆、法としては、銀
シアン化物を用いて金属粉を処理する方法(特公
昭47-3019号)、硝酸銀、炭酸アンモニウ
ム、エチレンジアミン4酢酸3ナトリウムからな
る硝酸銀溶液を用いて金属粉(銅粉)を処理する
方法(特公昭57-59283号)等が知られて
いるが、前者の特公昭47-3019号公報記載
の方法は高濃度のシアン化合物を使用するため極
めて危険性が高く、更に廃水処理に多額の費用を
要するという問題を有している。また、後者の特

公昭57-59283号に記載の方法は、シアノ化合物を用いていないという安全性を有するが、硝酸銀及び炭酸アンモニウムを使用するために硝酸銀が生成して爆発の危険性が生じると共に、硝酸銀自体或いはその溶液による皮膚の損傷という危険性もあり、更にその実施に当り、A液、B液という2種類の液体を用い、使用時に両液を混合し、生成した沈殿が溶解してから使用するという作業の煩雑性を有している。

本発明者らは、安全性が高く、しかも経済性、応用性の優れた金属材料に対する銀被覆方法につき鋭意研究を行なつた結果、硝酸銀をアミノカルボン酸類に溶解したpH6以上の溶液を^(化学)めつき液として使用し、このめつき液で銅粉、ニッケル粉、鉄粉等の金属材料を処理することにより、上記目的が効果的に達成されると共に、これら金属材料を均一かつ確実^(化学)に銀被覆することができ、より導電性の高い銀被覆金属材料を得ることができることを知見した。

即ち、本発明者らの検討によれば、硝酸銀を用

い、これをアミノカルボン酸類、特にアミノカルボン酸に溶解したpH6以上の溶液をめつき液として使用した場合には、硝酸銀を用いた場合に比較してめつき液の液粘性が小さく、金属材料、特に金属粉体に対する分散性が良好であり、金属材料の均一被覆を完全かつ確実に行なうことができると共に、硝酸銀を用いた場合に比較して導電性のより高い銀皮膜を形成することができることを見出した。更に、炭酸銀は硝酸銀のように皮膚組織を腐蝕する危険性も少ない上、硝酸銀生成のおそれもなく、安全性が高いものであると共に、取扱性が良好であり、しかも上述したように本発明のめつき液の使用により従来の硝酸銀浴と比較してより導電性の高い銀被覆を与えることができるので、安価なかつ導電性の低い金属材料を処理することにより、高導電性の金属材料を簡単に経済的に得ることができ、また銅に限らず、ニッケル等に対しても良好に銀被覆することができることを知見し、本発明をなすに至つたものである。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の金属材料の銀被覆方法は、硝酸銀とアミノカルボン酸類とを含有したpH6以上の溶液を^(化学)めつき液として使用し、このめつき液で金属材料を処理するものである。

ここで、硝酸銀を用いる理由は上述した通りであり、硝酸銀の使用によりめつき液の液粘性を小さくして金属材料に対する分散性を良好なものとすることができ、かつより導電性の高い銀皮膜を形成し得ると共に、安全性、取扱性をより高いものとすることができる。

硝酸銀の使用量は特に制限されないが、アミノカルボン酸類に対する溶解量、特にめつき液1ℓ中0.2～40g、とりわけ0.5～20gとすることが好ましい。

また、アミノカルボン酸類としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEETA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレントトラミン六酢酸(TTHA)、ヒドロキシエチルイミン二酢酸(HIDA)、ジヒドロキシエチルグ

リシン(DHEG)或いはこれらの塩等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合して使用することができるが、特にアミノカルボン酸、とりわけDTPA、TTHA等が好ましく用いられる。

これらのアミノカルボン酸類は硫酸銀の錯化と処理すべき金属材料の錯化との反応試剤として働き、硝酸銀と錯塩を生成すると共に、使用時に金属材料とも錯塩を作り、その際に金属材料表面の酸化膜を除去し、金属材料への銀の密着性を向上させるものである。ここで、アミノカルボン酸類の使用量は処理すべき金属材料の種類及び使用するアミノカルボン酸類の種類によつて異なるが、硝酸銀錯塩を生成させる以上の量とすることが好ましく、銀1g当り2～80gが好適である。例えばEDTAを用いる場合には銀1g当り3～60g、特に8～50gとすることが好ましく、またDTPAの場合には4～75g、特に4～40gとすることが好ましい。

この場合、アミノカルボン酸類の量が少なすぎると硝酸銀錯塩の生成が十分でなく、金属材料上

への銀の被覆が不完全となり、またアミノカルボン酸類が多すぎると金属材料上へ析出被覆した銀がめつき浴中に再溶解するという現象を生じる場合があり、従つて上述した数とすることが好ましい。

なお、グルコン酸、ヒドロキサン酢酸等も錯化剤としてアミノカルボン酸類と併用することができ、それぞれ単独で利用した場合に比、アミノカルボン酸類に比べると銀及び金属材料に対する錯化力に選択性があり、また基本的に錯化力が弱く、得られた銀被覆材料の導電性は大きく改善されないため、本発明の目的は達成されない。

また、アミノカルボン酸類はアンモニウムイオンと併用してその錯化力を強めることもできるが、得られた銀被覆材料の導電性は改善されず、まためつき浴中に酢酸銀が生成する場合もあるので、アンモニウムイオンを併用することは好ましくない。

本発明めつき液は pH 6以上とするものであるが、より望ましくは pH 6～11、特に8～10とする

ことが好ましい。 pH が低すぎる場合、また逆に pH が高すぎる場合は、アミノカルボン酸類の錯化力が不十分で酢酸銀の溶解が困難であり、金属材料への銀の被覆は不完全なものになる場合が生じる。この場合、銀被覆を行なう金属材料の種類によつてより望ましい pH 範囲を選定することが好ましく、例えば鉄の場合には pH は6～9、銅の場合には pH は7～11、ステンレススチール及びニッケルの場合には pH は7～10とすることが好ましい。

また、めつき液の pH 調整はアミノカルボン酸類としてアミノカルボン酸を使用し、無機アルカリ金属塩、特に炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ金属塩、とりわけ炭酸ナトリウムで pH を調整することが最も好ましい。本発明を実施するに當つて、アミノカルボン酸溶液を炭酸アルカリ金属塩で一定の pH 値に調整しためつき浴を用いることにより、酢酸銀及び各種金属材料に対する錯化力が強く、かつ非常に簡単かつ確実に金属材料上に導電性のより高い被覆を析出させ、金属材料の酸化や腐蝕を確実に防止することができる。

ものである。

この場合、アミノカルボン酸溶液の pH を調整するに當り、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸塩等を使用することもできるが、めつき液の粘度が上昇したり、或いは金属材料とリン酸塩とが反応することなどの現象を生じる場合があり、かつ得られる銀被覆の導電性も炭酸アルカリ金属塩を用いた場合と比較して劣る。また、アミノカルボン酸塩溶液の pH を炭酸アルカリ金属塩で調整する代りに、アミノカルボン酸塩溶液の pH を無機酸又は有機酸で調整する場合に、このアミノカルボン酸塩溶液は所定の pH 値を示すにもかかわらず錯化力が弱く、酢酸銀を低濃度でも溶解することができないことがある。更にアミノカルボン酸溶液の pH をトリエタノールアミン等の有機塩基で調整した場合も得られる銀被覆の導電性が劣る。従つて、アミノカルボン酸類としてアミノカルボン酸を使用し、これを炭酸アルカリ金属塩、特に炭酸ナトリウムで pH 6～11、特に8～10に調整することが最も好ましい。

本発明にあつては、上述しためつき液中に金属材料を浸漬し、この金属材料表面に銀被覆めつき法により銀被覆を形成するものであるが、ここで金属材料としては銅、ニッケル、鉄、ステンレススチール、これらの合金等、板状めつき可能な材質であればいかなるものでも使用できる。またこれらの材料は粉状、繊維状、板状等であつて差支えないが、特に粉状、繊維状金属材料に対して好適に採用され、銀粉、銀微粒の代りとなる銀被覆金粉、金属繊維を提供することができる。なお、金属粉の粒径は特に制限はないが、0.1 μ 以上が好ましく用いられる。

前記金属材料表面に銀被覆を形成する方法は、浸漬法が一般に採用されるが、場合により金属材料にめつき液を吹付ける等の方法も採用し得る。

また、めつき液は一般に室温で利用することができる。更に、浸漬法を採用する場合は、めつき液を攪拌、流動させることが好ましい。

金属材料に対する銀被覆の被覆量は必ずしも制限されないが、金属粉又は繊維の場合は、これら

金属粉又は繊維に対し0.1～2.0重量％、特に0.5～5重量％とすることが好ましく、この範囲で銀粉と殆んど遜色のない導電性を有する銀被覆が得られ、かつ母体金属の酸化腐蝕を確実に改善することができる。

ここで、金属材料を高い比率で銀被覆する場合には、めつき液に対する金属材料の処理量を少なくするか或いはアミノカルボン酸類の量を多く用いて硫酸銀を高濃度に溶解し、一定量の金属材料を処理するよりによればよい。

なお、本発明めつき液に対する金属材料の使用量は、特に金属粉又は繊維を使用した場合、金属粉又は繊維100g当りめつき液50～3000ml、とりわけ300～1500mlとすることが好ましく、この範囲の使用量で導電性の良好な銀被覆金属材料が得られる。

本発明により得られた銀被覆金属材料は、硫酸銀をアミノカルボン酸類に溶解しためつき液を使用していることにより、高い導電性を示し、従つて銀粉の代りに例えば塗料、接着剤、合成樹脂へ

のフィラーとして用いることができる。また、本発明方法は安全性が高く、取扱性に優れ、安価に銀被覆金属材料を提供することができるものである。

次に実施例を示し、本発明の効果を具体的に示す。

〔実施例1〕

下記組成のめつき液^(化学)№1及び№2の500mlを使用し、この中に銅粉100gを入れ、30分間攪拌して銀めつきを行なった。

	№ 1	№ 2
硫酸銀	2.8 g/L	—
硝酸銀	—	2.8 g/L
EDTA・4H	15.2 "	15.2 "
炭酸ナトリウム	12.2 "	12.2 "
pH	8.8	8.8

次に、得られた銀被覆粉体をスコッチメンディングテープに500gの荷重で圧着してこれら粉体の皮膜を形成し(皮膜厚さ約30μ)、テスター(SOAR Corporation ME-533 DIGITAL MULTIMETER)

で10mm間隔の抵抗を測定した。その結果を第1表に示す。

第1表

	抵抗値
№1 (硫酸銀使用)	2.2 Ω
№2 (硝酸銀使用)	3.6 Ω

第1表の結果より、硫酸銀を使用することによつて導電性の高い銀被覆を形成することができることが認められた。

〔実施例2〕

第2表に示すpH調整剤を使用した下記組成のめつき液を用いて実施例1と同様にめつきを行ない、得られた銀被覆銅粉の抵抗値を実施例1と同様に測定し、第2表に示す結果を得た。

硫酸銀	2.8 g/L
EDTA・4H	15.2 "
	8.8

第2表

pH調整剤	抵抗値
炭酸ナトリウム	2.2 Ω
炭酸カリウム	3.0 Ω
水酸化ナトリウム	4.0 Ω
リン酸ナトリウム	1.2 KΩ
トリエタノールアミン	10 Ω

第2表の結果から、pH調整剤としては炭酸ナトリウムが最も良好であることが認められた。

なお、硫酸銀2.8g/L、EDTA・4Na15.2g/Lを使用し、これを塩酸、或いは酢酸でpH8.8に調整したものは硫酸銀が完全に溶解し難いものであった。

以下、実施例と比較例を示し、本発明を更に具体的に説明する。

〔実施例1〕

銅粉として電解銅粉CE-1110(福田金属社製、平均粒径10μ)を使用し、下記組成のめつき液を用いて銀被覆を施した。

めつき液組成

AF_2SO_4	2.8 g/L
EDTA-4H	15.2 g/L
Na_2CO_3	12.3 g/L
pH	8.8

銅粉100gを5% H_2SO_4 溶液200ml中に入れて約10分間攪拌し、銅粉表面の酸化皮膜を除去する。次いで、約30℃の温水2Lで洗浄した後、スラリー状となつた銅粉を速かにめつき槽内に入れ、銅スラリーを攪拌しながら上記めつき液を500ml加え、攪拌速度約250 r.p.m. において30分間攪拌を続ける。反応終了後、生成した銀被覆銅粉を温水3Lで充分洗浄した後、更にアセトンで洗浄、戸拭し、アセトンを除去した後70～90℃で速かに乾燥させる。

得られた銀被覆銅粉の量は95.0gであり、銅粉表面には完全に銀被覆が施こされていた。また、この銀被覆銅粉を原子吸光分析法によつて分析した結果は、Cu99.0%、Ag1.0%であつた。

〔実施例2〕

ニッケル粉としてカルボニルニッケル287

(カナダ、インコ社製、平均粒径2μ)を使用し、下記組成のめつき液を用いて銀被覆を施した。

めつき液組成

AF_2SO_4	15.0 g/L
EDTA-4H	13.0 g/L
Na_2CO_3	11.0 g/L
pH	9.0

ニッケル粉100gを実施例1と同様に酸洗、水洗した後、スラリー状となつたニッケル粉を速かにめつき槽内に入れ、ニッケルスラリーを攪拌しながら上記めつき液を1000ml加え、攪拌速度約250 r.p.m. において攪拌を続けた。約2時間経過した頃よりめつき液は青色に変化するが、引き続き攪拌を続け全部で4時間攪拌を行なう。反応終了後、生成した銀被覆ニッケル粉は実施例1と同様に温水洗浄、アセトン洗浄後乾燥する。

得られた銀被覆ニッケル粉の量は103.5gであり、顕微鏡で観察した結果、ニッケル粉は完全に銀被覆が施こされていた。また、この銀被覆ニ

ッケル粉を原子吸光分析法によつて分析した結果は、Ni90.5%、Ag9.5%であつた。

〔実施例3〕

鉄粉として協栄鉄粉Fe(約-S-100(平均粒径10μ)を使用し、下記組成のめつき液を用いて銀被覆を施した。

めつき液組成

AF_2SO_4	7.25 g/L
DTPA-5H	30.0 g/L
Na_2CO_3	22.5 g/L
pH	8.5

鉄粉100gを実施例1と同様に酸洗、水洗した後、スラリー状となつた鉄粉を速かにめつき槽内に入れ、鉄スラリーを攪拌しながら上記めつき液を1000ml加え、攪拌速度約300 r.p.m. において1時間攪拌を続ける。反応終了後、生成した銀被覆鉄粉は実施例1と同様に温水洗浄、アセトン洗浄後乾燥する。

得られた銀被覆鉄粉の量は99.5gであり、これを顕微鏡観察した結果、鉄粉表面には銀被覆が

完全に施こされていた。また、この銀被覆鉄粉を原子吸光分析法によつて分析した結果は、Fe95.2%、Ag4.8%であつた。

次に、実施例1～3で得られた銀被覆粉体の導電性を下記方法により測定した。

導電性のテスト

セメダインC(セメダイン株式会社製)80gにアセトン20gを加えて希釈し、この希釈液10gに実施例1～3で得られた銀被覆金属粒子15gを加えてよく混合した。このスラリーをプラスチック板上に塗布して巾5mm、長さ30mm、厚み約60μの皮膜を形成し、80℃、30分乾燥した後、皮膜表面の10mm間隔の電気抵抗をテスターで測定した。なお、テスターは「SOAR Corporation ME-533 DIGITAL MULTIMETER」であり、リード線を含むプラグの抵抗は0.3Ωである。

また、比較のため、銀粒子、ニッケル粒子単独の場合の導電性を同様に測定した。

結果を第3表に示す。

測定結果

第3表

	導電粒子	抵抗値
ドータイトD-550 (添金化成(株)製)	Ag	1Ω
カルボニルニッケル287 (カナメ、インコ社製)	Ni	30Ω
実施例1	Cu/Ag(Ag:1%)	0.8~0.9Ω
実施例2	Ni/Ag(Ag:約10%)	2~3Ω
実施例3	Fe/Ag(Ag:約5%)	3.8Ω

表に示された導電性のテスト結果によれば、実施例1のCu/Ag(Ag:1%)の抵抗値は銀粉であるドータイトD-550の抵抗値1Ωより低い値0.8~0.9Ωを示し、銀被覆銅粉が銀ペーストに充分代り得る材料であることが判明した。

また、カルボニルニッケルはそのままでは30Ωの抵抗値を有するが、実施例2に示されたように銀被覆を行つたニッケル粉の抵抗値は2~3Ωとカルボニルニッケルそのものの抵抗値30Ωの約1/10の値となり、ニッケル粉或いは鉄粉に対

しても銀被覆を施すことが好ましいものであることが認められた。

更に、実施例1~3で得た銀被覆金属粉の耐蝕性をテストするために、これらの金属粉を温度70℃、湿度98%の条件下で1日放置した後、上記と同様にして抵抗を測定した結果は、抵抗値に変化が認められず、これらの金属粉上に銀の均一な被覆が形成されており、耐蝕性が良好であることを確認することができた。

出願人 上村工業株式会社

代理人 弁護士 小島隆司